

Europäisches Patentamt European Patent Office Office européen des brevets



(11) EP 0 697 210 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication: 21.02.1996 Bulletin 1996/08

(51) Int CL6: A61K 7/13

(21) Numéro de dépôt: 95401500.4

(22) Date de dépôt: 23.06.1995

(84) Etats contractants désignés: DE ES FR GB IT

(72) Inventeur: Samain, Henri F-91570 Bievres (FR)

(30) Priorité: 22.07.1994 FR 9409117

(74) Mandalaire: Andral, Christophe André Louis F-92583 Clichy Cedex (FR)

(71) Demandeur: L'OREAL F-75008 Paris (FR)

(54) Utilisation d'un sel de manganèse, de zinc et/ou de cobalt dans un procédé de teinture en un temps mettant en oeuvre un composé indolique et/ou indolinique

(57) La présente invention a pour objet l'utilisation d'un sel de manganèse, de zinc et / ou de cobalt dans un procédé de teinture des fibres kératiniques en un temps mettant en oeuvre un composé indolique et/ou in-

dolinique.

L'utilisation de ces composés métalliques particuliers permet d'obtenir des colorations dans des nuances grises n'évoluant pas au cours du temps.

Description

5

10

15

20

25

35

40

45

50

55

La présente invention a pour objet l'utilisation d'un sel de manganèse, de zinc et / ou de cobalt dans un procédé de teinture des fibres kératiniques en un temps mettant en oeuvre un composé indolique et/ou indolinique.

La coloration des cheveux, de la peau et des poils, en particulier d'origine humaine, provient principalement des pigments mélaniques sécrétés par les mélanocytes. Ces pigments d'origine naturelle, comprennent en particulier des eumélanines. Leur biosynthèse naturelle s'effectue en plusieurs étapes par polymérisation des produits d'oxydation d'un acide aminé : la tyrosine. L'un des produits d'oxydation de la tyrosine est le 5,6-dihydroxyindole qui polymérise à son tour en eumélanines.

On a déjà proposé dans le passé de repigmenter les cheveux humains qui ont tendance à blanchir ou à grisonner avec du 5,6-dihydroxyindole. Le 5,6-dihydroxyindole est généralement utilisé dans des compositions aqueuses avec lesquelles il est possible de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux, cette teinture pouvant être effectuée en plusieurs fois c'est à dire de façon progressive sans autre agent oxydant que l'oxygène de l'air. Il est possible de cette façon de repigmenter les cheveux en partant de nuances relativement claires par une application du produit, jusque dans des nuances de plus en plus soutenues, par superposition des applications.

On recherche, lors de la coloration des fibres kératiniques et plus particulièrement des cheveux, avec le 5,6-dihydroxyindole ou la 5,6-dihydroxyindoline ou leurs dérivés, l'obtention de nuances plus ou moins sombres et neutres qui n'évoluent pas au cours du temps, notamment lors de l'exposition à la lumière, à la transpiration ou à des lavages répétés.

En particulier, il faut noter que les nuances de gris peu soutenu ont tendance à évoluer au cours du temps de façon plus rapide et plus marquée que les nuances sombres.

Dans la demande de brevet FR-A-2 700 266, il a été proposé l'utilisation d'un sel de magnésium dans un procédé de teinture des cheveux mettant en oeuvre un composé indolique pour améliorer la ténacité des colorations vis à vis de la lumière. Cependant l'utilisation des sels de magnésium n'est pas entièrement satisfaisante notamment en ce qui concerne les nuances gris clair qui ont malgré cela tendance à évoluer au cours du temps.

C'est afin de résoudre ce problème que la demanderesse a découvert ce qui fait l'objet de l'invention.

L'invention a donc pour objet l'utilisation d'un sel de manganèse, de zinc et / ou de cobalt, dans un procédé de teinture en un temps des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en oeuvre un composé indolique et/ou indolinique, afin d'obtenir des colorations dans des nuances grises n'évoluant pas au cours du temps.

La demanderesse a remarqué en particulier que les colorations obtenues sont particulièrement résistantes à la lumière et ceci de façon supérieure à l'état de la technique, c'est à dire que la lumière n'entraîne pas une dégradation importante des colorations obtenues. Ces colorations présentent également de bonnes résistances aux lavages répétés et à la transpiration.

L'utilisation conforme à la présente invention est plus particulièrement adaptée à l'obtention de nuances gris clair. Selon l'invention, les sels de manganèse, de zinc et / ou de cobalt sont présents, sous forme solubilisée ou dispersée, dans la composition contenant le composé indolique et/ou indolinique.

Les sels de manganèse, de zinc et / ou de cobalt peuvent être utilisés seuls ou en mélanges et sont plus particulièrement choisis parmi les acétales, les halogénures, les sulfates et les carbonates de manganèse, de zinc et/ou de cobalt ainsi que leurs hydrates.

Parmi ces composés, on peut citer à titre d'exemple, le diacétate de manganèse tétrahydrate, le dichlorure de manganèse et ses hydrates, le dihydrogénocarbonate de manganèse, l'acetylacetonate de manganèse, le triacetate de manganèse et ses hydrates, le trichlorure de manganèse, le dichlorure de zinc, le diacétate de zinc dihydrate, le carbonate de zinc, le dinitrate de zinc, le sulfate de zinc, le diacétate de cobalt tétrahydrate, le carbonate de cobalt, le dichlorure de cobalt, le dinitrate de cobalt, le sulfate de cobalt heptahydrate.

Le diacétate de manganèse tétrahydrate et le dichlorure de zinc sont particulièrement préférés.

Les sels de manganèse, de zinc et / ou de cobalt utilisés selon l'invention sont généralement mis en oeuvre dans des proportions comprises entre 0,001 et 4 % en poids d'équivalent métal par rapport au poids total de la composition et de préférence entre 0,005 et 2 % en poids d'équivalent métal par rapport au poids total de la composition.

Selon l'invention, les composés indoliques utilisables répondent à la formule (I) suivante :

$$R_4O$$
 R_3
 R_2
 R_1
(I)

dans laquelle:

R₁, R₂, R₃, R₄, identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄, R₁, R₂, R₃

désignant hydrogène lorsque R₄ désigne un radical alkyle en C₁-C₄, ainsi que les sels d'addition de ces composés avec un acide.

Dans la formule (I) ci-dessus, le radical alkyle désigne de préférence méthyle ou éthyle et R_1 , R_2 et R_3 ne désignent pas simultanément un radical alkyle en C_1 - C_4 .

Les composés de formule (I) préférés sont choisis parmi le 5,6-dihydroxyindole, le 2-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 3-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 1-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 5-méthyl 5,6-dih

Selon l'invention, les composés indoliniques utilisables répondent à la formule (II) suivante :

$$\begin{array}{c}
X \\
X \\
X \\
R_5
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
R_7 \\
R_6
\end{array}$$
(II)

dans laquelle :

10

15

25

30

35

40

45

55

- R₅ et R₇, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄;
- P R₆ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou -COOH;
 - X désigne un atome d'hydrogène, un radical amino, hydroxyle, alkyle en C₁-C₄ ou alcoxy en C₁-C₄;
 - Y désigne un radical hydroxyle ou amino;

sous réserve que lorsque X désigne un radical hydroxyle ou un radical alkyle, X occupe les positions 5, 6 ou 7 et est en position ortho par rapport à Y, ainsi que les sels d'addition de ces composés avec un acide.

Parmi les composés indoliniques de formule (II) préférés, on peut citer la 5,6-dihydroxyindoline, la N-méthyl 5,6-dihydroxyindoline, la N-éthyl 5,6-dihydroxyindoline, la N-éthyl 5,6-dihydroxyindoline, la 4-hydroxy 5-méthoxyindoline, la 6-hydroxy 7-méthoxyindoline, la 6,7-dihydroxyindoline, la 4,5-dihydroxyindoline, la 5-méthoxy 6-hydroxyindoline, et leurs sels d'addition avec un acide.

Les composés indoliques et/ou indoliniques utilisés selon l'invention, sont généralement mis en oeuvre dans des proportions suffisantes pour repigmenter les fibres kératiniques et en particulier les cheveux. Ces proportions sont de préférence comprises entre 0,1 et 5 % en poids et encore plus préférentiellement entre 0,2 et 3 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Les compositions utilisées selon l'invention sont des compositions aqueuses ou des compositions dont le milieu est un mélange d'eau et d'un solvant cosmétiquement acceptable.

Lorsque les compositions contiennent un solvant, celui-ci peut être choisi parmi les alcools inférieurs en C_1 - C_4 tels que l'éthanol, l'alcool propylique, l'alcool isopropylique, l'alcool tertiobutylique; les glycols tels que l'éthylèneglycol, le propylèneglycol; les éthers de glycols tels que les éthers monométhylique, monoéthylique ou monobutylique de l'éthylèneglycol, les monométhyléthers du propylèneglycol et du dipropylèneglycol; les esters inférieurs comme le lactate de méthyle et l'acétate de monoéthyléther de l'éthylèneglycol.

Les solvants particulièrement préférés sont choisis parmi l'éthanol et le propylèneglycol.

Lorsqu'ils sont présents, les solvants représentent de préférence de 0,5 à 50 % en poids et de préférence de 2 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Les compositions utilisées selon l'invention, ont généralement un pH compris entre 5 et 10 et de préférence entre 7 et 9,5. Ce pH est ajusté à l'aide d'agents alcalinisants ou acidifiants classiquement utilisés dans le domaine de la leinture des cheveux.

Parmi les agents alcalinisants, on peut citer à titre d'exemple, l'ammoniaque, les alcanolamines telles que par exemple les mono-, di- et triéthanolamines et leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium tels que par exemple la soude et la potasse, les alkylamines, les carbonates alcalins ou d'ammonium.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer à titre d'exemple, l'acide orthophosphorique, l'acide lactique, l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide chlorhydrique et l'acide citrique.

Les compositions mises en oeuvre selon l'invention peuvent se présenter sous la forme de lotions plus ou moins épaissies, de gels, de shampooings, d'émulsions telles que des laits et des crèmes ou elles peuvent être propulsées sous forme de mousses aérosols.

Les compositions contenant le sel de manganèse, de zinc et / ou de cobalt ainsi que le composé indolique et/ou indolinique peuvent contenir en outre au moins un adjuvant choisi parmi les adjuvants utilisés classiquement dans les

compositions pour la teinture des cheveux tels que les agents tensio-actifs anioniques, cationiques, nonioniques, amphotères, zwittérioniques ou leurs mélanges, les agents épaississants minéraux ou organiques, les agents antioxydants, les agents de pénétration, les agents séquestrants, les parfums, les tampons, les agents dispersants, les agents de conditionnement, les agents filmogènes, les agents conservateurs, les agents opacifiants, les filtres solaires, etc...

Selon l'invention, les compositions contenant le sel de manganèse, de zinc et / ou de cobalt ainsi que le composé indolique et/ou indolinique sont appliquées sur les fibres kératiniques et en particulier sur les cheveux avec un temps de pause généralement compris entre 15 secondes et 30 minutes. Les cheveux sont ensuite rincés à l'eau puis séchés. Si on le désire, un shampooing peut suivre l'application de la composition. Le pH de ce shampooing est de préférence compris entre 5 et 11.

Selon l'invention, le procédé de teinture utilisant un sel de manganèse, de zinc et / ou de cobalt est mis en oeuvre en n'utilisant pas d'autre oxydant que l'oxygène de l'air.

Les exemples suivants sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

EXEMPLES

15

25

35

45

5

10

EXEMPLE 1 COMPARATIF

On a préparé la composition A suivante, ne faisant pas partie de l'invention :

20 - 5,6-dihydroxyindole 0,5 g

Gomme de xanthane 1,8 g

Alkylpolyglucoside en solution aqueuse à 60 % de matière active (M.A.) vendu par la société SEPPIC

- Acide tartrique 0,35 g

- Ethanol 12 g

30 - Triéthanolamine q.s.p. pH 8,5

Eau déminéralisée q.s.p. 100 g

On a préparé la composition B suivante, faisant partie de l'invention :

- 5,6-dihydroxyindole 0,5 g

- Diacétate de manganèse, tétrahydrate (soit 0,2 % en poids d'équivalent métal) 1 g

o - Gomme de xanthane 1,8 g

Alkylpolyglucoside en solution aqueuse à 60 % de matière active (M.A.) vendu par la société SEPPIC

- Acide tartrique 0,35 g

Ethanol 12 g

- Triéthanolamine q.s.p. pH 8,5

50 - Eau déminéralisée q.s.p. 100 g

On a appliqué les compositions A et B sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs pendant 10 minutes puis on a rincé les cheveux.

On a effectué ensuite pendant environ 30 secondes un shampooing de composition suivante :

- Monoisopropanolamide d'acide de coprah vendu par la société ALLBRIGHT ET WILSON SAINT MIHIEL 2,5 g

Lauryléthersulfate de monoéthanolamine en solution aqueuse à 28 % de M.A.
 40 g

- Cocoylbétaïne en solution aqueuse à 32 % de M.A. vendue par la société HENKEL 10 g
- Monosulfosuccinate de monoethanolamide ricinoléïque, sel disodique vendu par la société WITCO 2 g
- pH 9,5 Hydroxyde de sodium q.s.p.
 - Parlum q.s.
 - Eau déminéralisée

Les cheveux ont ensuite été rincés et séchés.

Les deux mèches de cheveux étaient teintes dans une nuance proche gris métallique.

Les deux mèches de cheveux ont ensuite été laissées à l'air libre et à la lumière naturelle pendant une période de trois semaines.

On a alors observé que la mèche de cheveux teinte par la composition A ne faisant pas partie de l'invention était devenue gris doré alors que la mèche de cheveux teinte par la composition B faisant partie de l'invention présentait toujours une couleur gris métallique n'ayant pas évolué.

EXEMPLE 2 COMPARATIF

On a préparé la composition C suivante, faisant partie de l'invention :

- 5,6-dihydroxyindole 0,5 g
- Diacétate de manganèse, tétrahydrate (soit 0,02 % en poids d'équivalent métal) 0,1 g 25
 - Gomme de xanthane 1,8 g
 - Alkylpolyglucoside en solution aqueuse à 60 % de matière active (M.A.) vendu par la société SEPPIC 4 g
 - Acide tartrique 0,35 g
 - 12 g Ethanol
- pH 8,5 Triéthanolamine q.s.p.
 - Eau déminéralisée 100 g q.s.p.

Sur une tête portant environ 70 % de cheveux blancs, on a appliqué, sur la première demi-tête, environ 15 g de la composition A telle qu'utilisée à l'exemple 1 ci-dessus et ne faisant pas partie de l'invention et sur la seconde demi-tête, 40 environ 15 g de la composition C ci-dessus faisant partie de l'invention.

On a laissé poser ces compositions pendant environ 10 minutes puis on a rincé les cheveux.

On a ensuite effectué un shampooing de composition identique à celui de l'exemple 1 ci-dessus que l'on a émulsionné pendant environ 30 secondes.

Les cheveux ont ensuite été rincés et séchés.

Les cheveux initialement blancs sont devenus légèrement gris, de façon identique sur les deux demi-têtes.

Une semaine après cette première application des compositions A et C, une deuxième application a été réalisée de façon identique.

Les cheveux sont devenus nettement gris métallique, de façon identique sur chaque demi-tête.

Au bout de trois semaines, et après que le modèle se soit lavé les cheveux neuf fois sans qu'aucune application des compositions A ou C ne soit intervenue, on a observé que les cheveux de la demi-tête ayant subi l'application de la composition A ne faisant pas partie de l'invention étaient devenus gris doré alors que les cheveux de la demi-tête ayant subi l'application de la composition C faisant partie de l'invention présentaient toujours une couleur gris métallique n'ayant pas évolué.

EXEMPLE 3 COMPARATIF

On a préparé la composition D suivante, faisant partie de l'invention:

5

10

20

15

30

35

50

55

5,6-dihydroxyindole

Dichlorure de zinc (*) 1 g

5 - Gomme de xanthane 1,8 g

- Alkylpolyglucoside en solution aqueuse à 60 % de matière active (M.A.) vendu par la société SEPPIC

4 g

- Acide tartrique

0,35 g

0,5g

- Ethanol

12 g

Triéthanolamine

a.s.p.

- Eau déminéralisée

q.s.p. 100 g

pH 8,5

La composition A de l'exemple 1 et la composition D ci-dessus ont été appliquées pendant environ 10 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs. Les cheveux ont ensuite été rincés et lavés avec le shampooing de l'exemple 1 qui a été émulsionné pendant environ 30 secondes. Les cheveux ont ensuite été rincés puis séchés.

On a renouvelé cette application une fois.

Les mèches ont ensuite été laissées à l'air libre et à la lumière naturelle pendant trois semaines. L'évaluation des colorations obtenues juste après la deuxième application (t = 0) et leur évolution au bout de trois semaines (t = 3 semaines) a été mesurée dans le système Lab et figure dans le tableau ci-après:

Composition	Colo	ration à	t = 0	Coloration	nàt=3 se	emaines	Ecart			
	L	а	b	L	а	b	L	а	b	
A	34	1,8	3,4	32	2,3	5,2	-2	0,5	1,7	
c	29	1,6	1,2	29,4	1,3	2	-0,6	-0,3	0,8	

30

35

40

45

55

10

20

25

Selon le système Lab, L indique la clarté. Plus la valeur de L est élevée, plus la couleur est claire. Inversement, plus la valeur de L est faible, plus la couleur est foncée et donc puissante.

La teinte et la saturation sont exprimées par a et b.

a et b indiquent deux axes de couleur, a l'axe rouge vert et b l'axe jaune bleu.

Une valeur positive de a correspond à une teinte rouge d'autant plus saturée que la valeur absolue de a est élevée. Une valeur négative de a correspond à une teinte verte d'autant plus saturée que la valeur absolue de a est élevée. Une valeur positive de b correspond à une teinte jaune d'autant plus saturée que la valeur absolue de b est élevée. Une valeur négative de b correspond à une teinte bleue d'autant plus saturée que la valeur absolue de b est élevée. Des valeurs proches de zéro pour a ou b correspondent à des teintes grises.

Au bout de trois semaines, les mèches teintes avec la composition D faisant partie de l'invention présentaient une couleur ayant moins évolué que celle des mèches teintes avec la composition A ne faisant pas partie de l'invention.

Revendications

- 1. Utilisation d'un set de manganèse, de zinc et / ou de cobalt dans un procédé de teinture en un temps des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en oeuvre un composé indolique et/ou indolinique, afin d'obtenir des colorations dans des nuances grises n'évoluant pas au cours du temps.
- Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'on obtient des colorations dans des nuances de gris clair n'évoluant pas au cours du temps.
- 3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que les sels de manganèse, de zinc et / ou de cobalt sont présents, sous forme solubilisée ou dispersée, dans la composition contenant le composé indolique et/ou indolinique.

^(*) On a introduit le dichlorure de zinc au moment de l'emploi dans la composition D ci-dessus.

- 4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que les sels de manganèse, de zinc et / ou de cobalt sont utilisés seuls ou en mélanges et sont choisis parmi les acétates, les halogénures, les sulfates et les carbonates de manganèse, de zinc et / ou de cobalt ainsi que leurs hydrates.
- 5 5. Utilisation selon la revendication 4, caractérisée par le fait que les sels de manganèse, de zinc et / ou de cobalt sont choisis parmi le diacétate de manganèse tétrahydrate, le dichlorure de manganèse et ses hydrates, le dihydrogénocarbonate de manganèse, l'acétylacétonate de manganèse, le triacétate de manganèse et ses hydrates, le trichlorure de manganèse, le dichlorure de zinc, le diacétate de zinc dihydrate, le carbonate de zinc, le dinitrate de zinc, le diacétate de cobalt tétrahydrate. le carbonate de cobalt, le dichlorure de cobalt, le dinitrate de cobalt, le sulfate de cobalt heptahydrate.
 - Utilisation selon la revendication 5, caractérisée par le fait que l'on utilise le diacétate de manganèse tétrahydrate ou le dichlorure de zinc.
- 7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que les sels de manganèse, de zinc et / ou de cobalt sont mis en oeuvre dans des proportions comprises entre 0,001 et 4 % en poids d'équivalent metal par rapport au poids total de la composition.
 - 8. Utilisation selon la revendication 7, caractérisée par le fait que les sels de manganèse, de zinc et / ou de cobalt sont mis en oeuvre dans des proportions comprises entre 0,005 et 2 % en poids d'équivalent métal par rapport au poids total de la composition.
 - 9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que les composés indoliques répondent à la formule (I) suivante :

$$R_4O$$
 R_3
 R_2
 R_1
 R_2

dans laquelle :

20

25

30

35

55

R₁, R₂, R₃, R₄; identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄, R₁, R₂, R₃ désignant hydrogène lorsque R₄ désigne un radical alkyle en C₁-C₄, ainsi que les sels d'addition de ces composés avec un acide.

- 10. Utilisation selon la revendication 9, caractérisée par le fait que dans la formule (I) le radical alkyle désigne de préférence méthyle ou éthyle et R₁, R₂ et R₃ ne désignent pas simultanément un radical alkyle C₁-C₄.
- 11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 9 ou 10, caractérisée par le fait que les composés de formule (I) sont choisis parmi le 5,6-dihydroxyindole, le 2-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 3-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 1-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2,3-diméthyl 5,6-dihydroxyindole, le 5-méthoxy 6-hydroxyindole, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 12. Utilisation selon la revendication 11, caractérisée par le fait que le composé de formule (I) est le 5,6-dihydroxyindole.
 - 13. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que les composés indoliniques répondent à la formule (II) suivante :

$$\begin{array}{cccc}
Y & & & & & \\
X & & & & \\
X & & & &$$

dans laquelle :

- R₅ et R₇, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄;

- R₆ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou -COOH :
- X designe un atome d'hydrogène, un radical amino, hydroxyle, alkyle en C₁-C₄ ou alcoxy en C₁-C₄;
- Y désigne un radical hydroxyle ou amino ;

5

20

40

50

55

sous réserve que lorsque X désigne un radical hydroxyle ou un radical alkyle, X occupe les positions 5, 6 ou 7 et est en position ortho par rapport à Y, ainsi que les sels d'addition de ces composés avec un acide.

- 14. Utilisation selon la revendication 13, caractérisée par le fait que les composés indoliniques de formule (II) sont choisis parmi la 5,6-dihydroxyindoline, la N-méthyl 5,6-dihydroxyindoline, la N-éthyl 5,6-dihydroxyindoline, la N-butyl 5,6-dihydroxyindoline, la 4-hydroxy 5-méthoxyindoline, la 6-hydroxy 7-méthoxyindoline, la 6,7-dihydroxyindoline, la 4,5-dihydroxyindoline, la 5-méthoxy 6-hydroxyindoline, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 15. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée par le fait que les composés indoliques et/ou indoliniques sont mis en œuvre dans des proportions suffisantes pour repigmenter les fibres kératiniques.
 - 16. Utilisation selon la revendication 15, caractérisée par le fait que les composés indoliques et/ou indoliniques sont mis en œuvre dans des proportions comprises entre 0,1 et 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.
 - 17. Utilisation selon la revendication 16, caractérisée par le fait que les composés indoliques et/ou indoliniques sont mis en œuvre dans des proportions comprises entre 0,2 et 3 % en poids par rapport au poids total de la composition.
- 18. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisée par le fait que les compositions sont aqueuses ou constituées d'un mélange d'eau et d'un solvant cosmétiquement acceptable.
 - 19. Utilisation selon la revendication 18, caractérisée par le fait que le solvant est choisi parmi les alcools inférieurs en C₁-C₄, les glycols, les éthers de glycols, les esters inférieurs.
- 20. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisée par le fait que les compositions ont un pH compris entre 5 et 10.
 - 21. Utilisation selon la revendication 20, caractérisée par le fait que les compositions ont un pH compris entre 7 et 9,5.
- 22. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisée par le fait que les compositions se présentent sous la forme de lotions plus ou moins épaissies, de gels, de shampooings, d'émulsions ou de mousses.
 - 23. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, caractérisée par le fait que les compositions contiennent au moins un adjuvant choisi parmi les agents tensio-actifs anioniques, cationiques, nonioniques, amphotères, zwittérioniques ou leurs mélanges, les agents épaississants minéraux ou organiques, les agents antioxydants, les agents de pénétration, les agents séquestrants, les parfums, les tampons, les agents dispersants, les agents de conditionnement, les agents filmogènes, les agents conservateurs, les agents opacifiants, les filtres solaires.
- 24. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, caractérisée par le fait que les compositions sont appliquées sur les fibres kératiniques et en particulier sur les cheveux avec un temps de pause généralement compris entre 15 secondes et 30 minutes puis les cheveux sont rincés à l'eau et séchés.



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande EP 95 40 1500

atégorie	Citation du document a des partie	vec indication, en cas s pertinentes	de besoin,	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CL6)
4	WO-A-93 18738 (Hi * le document en		1-21	A61K7/13	
(,P	EP-A-O 621 029 (FCOMPANY) * page 3, ligne 3 * revendications	29 - ligne 52		1-24	
	FR-A-1 133 594 (5 * le document en	OCIETE MONSA entier *	VON-L'OREAL)	1-24	
}	•				
į			•		
			•		
ł					
ĺ					
					DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			•		A61K
		٠,			*
1			•		
	•		:		
İ					•
				-	
				'	
	cent rapport a dé debli	tonter lar mundins			
	sent rapport a été établi pour les de la recherche		ami de la reclarcia	1	Examinateur
	LA HAYE		Novembre 1995	Fis	cher, J.P.
C X : parti Y : parti	ATEGORIE DES DOCUMEN' culièrement pertinent à lui seul culièrement pertinent en combin e document de la même catégorie	IS CITES	T : théorie ou princ E : document de bro date de dépôt ou D : cité dans la den	ipe à la base de l'i evet antórieur, mai a après cette date	nvention

This Page Blank (uspto)

```
XP-002203137
       COPYRIGHT 2002 ACS
    76:89957 CA
N
    Lip cosmetics containing edible acidic dyes
Ι
    Mima, Hiroyuki; Shimamoto, Jio; Kitamori, Nobuyuki
N
    Takeda Chemical Industries, Ltd.
A
    Jpn. Tokkyo Koho, 3 pp.
O
    CODEN: JAXXAD
    Patent
\mathbf{T}
    Japanese'
A
    A61K; C09B
C
    62 (Essential Oils and Cosmetics)
    Section cross-reference(s): 40
AN.CNT 1
                                           APPLICATION NO.
                                                             DATE
                      KIND
                            DATE
    PATENT NO.
                                                             19671216
                            19710406
                                           JP
                       B4
    JP 46013277
·I
    Fats and (or) waxes were mixed with H2O in sol. Al salts prepd. by
B
    reaction of alkali salts of nontoxic ***acid***
                                                            ***dyes***
    optionally fatty acid alkalisalts with basic Al salts. Thus, 9.658 g
    ***AlCl3*** .6H2O was dissolved in 40 ml H2O, mixed with 5.39 g Al,
    heated 1 hr at 100.degree., dild. to 1 l. with H2O, the soln. (100 ml)
    treated at 70.degree. with a soln. of 5 g erythrosine in 100 ml H2O, and
    the ppt. (3 g) dispersed thoroughly in 0.5 g Nikkol HCO-20 and 68 g
    linseed oil, mixed with a melt of carnauba wax 0.5, beeswax 14.5, and
    lanolin 4.5 g, mixed with the appropriate amt. of perfume, molded, and
    rapidly cooled to give a red lipstick.
    lipstick dye; aluminum salt erythrosine
T
    Cosmetics
T
        (lipstick, erythrosine aluminum salts in)
    Spiro[isobenzofuran-1(3H),9'-[9H]xanthen]-3-one, 3',6'-dihydroxy-
\mathbf{T}
        2',4',5',7'-tetraiodo-, aluminum complexes
    RL: BIOL (Biological study)
```

(in lipstick)

This Page Blank (uspto)